

(25 H 62  
24 C 012)

特 許 公 報  
特 許 公 報

特許出願公告  
昭40-4470  
公告 昭40.3.10  
(全13頁)

ポリアミド酸組成物および2,4-ジアミノ-6-置換-スートリアジンからなる被覆組成物

特 願 昭 38-52596  
出 願 日 昭 38.10.8  
優先権主張 1962.10.8 (アメリカ国)  
発 明 者 ジョン、リッチイ、チャルマース  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州ウオー  
リングフォード、ウエストローズヴアレ  
イロード215  
出 願 人 イー、アイ、デュボン、デ、ニモアス、  
アンド、カンパニー  
アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミン  
トン98マーケット、ストリート1007  
代 表 者 ジョージ、ダブリュー、ウオーカー  
代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明はポリアミド酸 (polyamid acid) 組成物およびそれに対する変性剤として可溶性2,4-ジアミノ-6-置換-スートリアジンからなる硬化性重合体組成物およびポリアミド酸組成物をポリイミド組成物に転化するのに普通要する温度よりも著しく低い温度で硬化できるポリアミド酸組成物を製造する方法に関する。

ある種のポリアミド酸は顕著な物理的および化学的性質を有し、各種基質上に被覆し、フィルムとして流し込み、ダイを通して押し出し、または同様の処理によつて有用な構造物に成形するのに極めて有用である。このポリアミド酸構造物は加熱または化学的手段によつてポリイミド構造物に転化することができる。これの特徴はポリアミド酸の性質より著しく望ましい性質、たとえば高い引張り性質、望ましい電気的性質、熱および水に対する安定性である。

熱のみによるポリアミド酸組成物のポリイミド酸のポリイミド組成物への転化は広い温度範囲にわたりおこることができる。ポリアミド酸組成物の製造の際には、ポリアミド酸が実質的に100%としての重合体を生成するには約50℃をこえない処理温度が必要である。しかし、ポリイミドへの転化前、重合体状組成物は50%というように低いポリアミド酸含有を有することが有用である。すなわち、残りは50%までのポリイミドであることができる。ポリアミド酸組成物に対し、約60℃までの処理温度では普通少くともこの50%の最低含量のポリアミド酸を有する重合体状組成物を生ずる。加熱によつて

ポリアミド酸組成物をポリイミドへ転化するには、通常60℃より著しく高い温度を要する。熱で硬化された重合体状組成物には、もし転化が高めた温度、たとえば300-500℃の範囲の温度で通常約15秒から約15分の短かい間隔(特に適当な範囲は400℃で約1-5分である)でさらに加熱することを包含するならば、最適の性質が与えられる。これと比較して、200℃では同等の熱で転化した組成物を生成させるには少くとも約16時間の加熱を必要とする。これらの高温度の転化条件は重合体生成物に望ましい改善を生ずるが、それらは熱転化される物質の用途をこれらの高温度を許すことのできる応用分野のみに限定する。焼付け型被覆組成物の硬化に普通に使用されるおだやかな焼付温度で加熱することによつて、たとえば120℃-200℃、すなわち、約250℃で10-150分間硬化させることによつて匹敵する性質を生成できるならばより広範な利用を達成することができ

る。本発明の主目的は普通の焼付けエナメル硬化に商業的に使用されるおだやかな温度と時間の条件下に加熱することによつて変性ポリアミド酸組成物を硬化した場合、ポリイミド組成物に特有な有利で、望ましい性質を発生する変性ポリアミド酸組成物を提供すること、およびそのような変性ポリアミド酸組成物の製法である。

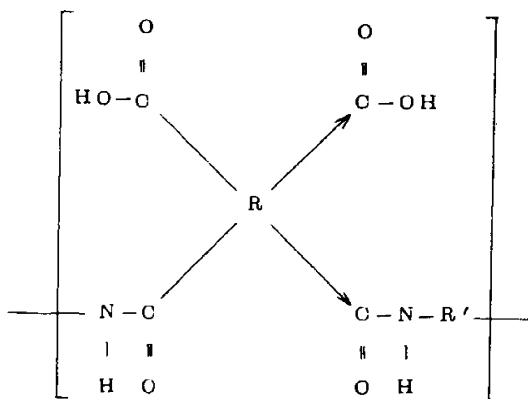
これらの目的および他の関連する目的はポリアミド酸組成物Aと有効変性割合の6位置に可溶性性置換分を有する可溶性2,4-ジアミノ-6-置換-スートリアジンB、たとえばベンゾグアニミンとを混合し、そのスートリアジンのポリアミド酸組成物はいずれもそれらに対する有機液体相互溶解媒中で溶液状にすることにより達成される。

明細書および特許請求の範囲全体にわたり使用するスートリアジンなる語は可溶性2,4-ジアミノ-6-置換-1,3,5-スートリアジン類を指し、6位置の可溶性性置換分は溶液中のポリアミド酸組成物A 100部当り溶液中のスートリアジン、少くとも5部を与えるのに十分な相互溶解媒中への溶解度を有するスートリアジンを特徴づけるのに適する。

普通、顕著な寄与を生ずるためにはポリアミド酸組成物100部当り変性する2,4-ジアミノ-6-置換-1,3,5-スートリアジン、少くとも5部を要する。可溶性スートリアジンの有用な割合は上記の基準に基づいて45部というように高くすることができる。好適な割合は約10部から約35部の範囲で15-30部が特に好適である。35部より大きな割合は一般に硬化された重合体

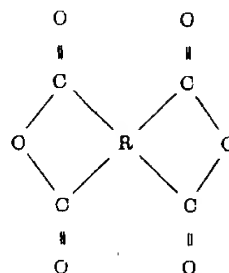
組成物中に著るしい脆さを導入し、これは普通望ましくないことである。2, 4-ジアミノ-6-置換-S-トリアジンの割合の上記範囲内で相互溶解中へのその溶解度をこえるべきでない。相互溶解中に溶解した、S-トリアジンBでそのように変性した溶液中のポリアミド酸組成物Aを基体に適用し、その適用された溶液組成物から揮発性溶媒を失わせて乾燥し、好適には120-200℃の範囲の温度で加熱して硬化させる。しかし、未変性ポリアミド酸組成物の熱転化によりポリイミドにするのに通常使用するより高い温度を使用してS-トリアジン変性ポリアミド酸組成物を硬化することができる。上記のおだやかな加熱条件下で硬化された本発明のS-トリアジン変性重合体組成物は溶媒に対する抵抗性および良好な電気的性質、たとえば低い消散因子および低い誘電恒数、同じおだやかな加熱条件下に未変性ポリアミド酸組成物を硬化させることにより得られない特性を示す。さらに他の利点はS-トリアジンで変性されていない対応するポリアミド酸組成物と比較して加水分解安定性が改良されることである。

明細書全体にわたり使用する「ポリアミド酸組成物」なる語は次の一般式



〔ただし、 $\text{R}$ は少なくとも2個の炭素原子を含有する有機の4価の基で、各ポリアミド酸単位の2個以下のカルボニル基は4価の基 $\text{R}$ のいずれか一つの炭素原子に結合し、 $-\text{R}'-$ は構造式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{NH}_2$ （ただし、 $\text{R}'$ は少なくとも2個の炭素原子を含有する2価の有機基であり、その2個のアミノ基はおのおの上記の2個の基の別々の炭素原子に結合する）を有する少なくとも1個の有機ジアミンから発生する2価の基である〕を有する複数の反復単位を有する重合体組成物を意味する。

4 価の基 $\text{R}$ は構造式



〔ただし、 $\text{R}$ は前に定義した有機の4価の基である〕を有する少なくとも1つのテトラカルボン酸ジアンヒドリドから生ずる。矢印は異性を示す。重合体構造物中の反復ポリアミド酸単位の数は通常30で、しばしば25でN,N-ジメチルアセトアミド中の0.5%溶液として測定した場合、少なくとも0.1、好適には0.3-5の本質粘度を与えるのに充分なものである。

ポリアミド酸組成物の製法は構造 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{NH}_2$ を有する有機ジアミンの少なくとも1つを反応体の少なくとも1つに対する有機溶媒（この溶媒は反応体に対し、不活性で、好適には無水である）中で上記の構造の少なくとも1つのテトラカルボン酸ジアンヒドリドと混合することにより反応させることからなる。反応は175℃以下の温度で反応体を加熱することにより行う。最高の本質粘度および最適性質を生成させるためには、60℃以下、好適には約50℃以下の反応温度で操作することが通常必要である。反応温度および反応期間は使用する反応体および使用する特別の溶媒の特別の組み合わせにより変化する。反応は発熱性であり、したがって構造単位の少なくとも50重量%が上記のポリアミド酸構造物を有し、すなわちその単位の50%以下がポリイミド構造物に転化された重合体組成物を生成させるのに適当に制御できるように反応温度を選択する。反応期間は1分間のように短かくすることができるが、反応条件は一般に所望の特性の重合体組成物を生成するように選択し、これには通常約30分ないし約500分の範囲の反応期間を要する。

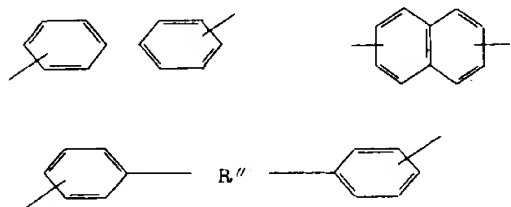
反応体は通常等モル割合であるが、一方の反応体の5%まで過剰の範囲にすることができる。一方の反応体がこれ以上過剰にないと、望ましくない位低分子量のポリアミド酸または他の欠点を生ずる。一方の反応体が約3%以上過剰にならないことが通常望ましい。重合体の分子量を制御するため一方の反応体を上記のように過剰に使用するほかに連鎖停止剤を使用して重合体鎖の端に「キャップをかぶせる」ことができる。たとえばこのために無水フタル酸を使用することができる。

ポリアミド酸組成物の製造の際、有機溶媒の割合はジアミンとジアンヒドリンの反応を開始させるため一つの

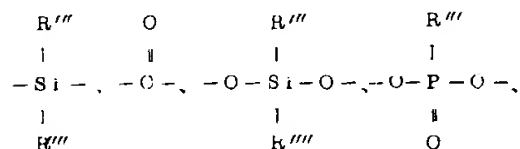
反応体を充分に溶解、好適にはジアミンを溶解するのに充分であることが必要なだけである。このポリアミド酸組成物から成形物品を形成させるためには、通常溶媒成分が最後の重合体溶液の少くとも60%を構成する、すなわちその溶液が0.5-40%のポリアミド酸成分を含有することができる場合にもつともよい結果を得る。もし希望するならば重合体溶液からポリアミド酸に対する非溶媒、たとえばシクロヘキサノン、ジオキサン、ベンゼンなどで沈殿させることによつてポリアミド酸を安定な形で単離することができる。3-30%濃度のポリアミド酸組成物Aの溶液が被覆用に特に適当である。本発明によつて2,4-ジアミノ-6-置換-S-トリアジン、たとえばベンゾグアニミンで変性したこれらのポリアミド酸溶液は有機フィルム形成性含量を約58質量%以下有することができ、そのうちポリアミド酸含量は40%以下である。好適にはポリアミド酸含量を30%以下にすると、有機フィルム形成性物質の全含量は普通約40質量%以下である。

ポリアミド酸を製造するのに有用な有機ジアミン反応体は一般式  $H_2-N-R'-NH_2$  [ただし  $-R'-$  は前に定義した通り] により特徴づけられ、次の一般的な群から選択することができる。すなわち芳香族、脂肪族、複素環族、架橋有機基(ただし架橋部分は酸素、窒素、イオウ、ケイ素またはリンである)およびその置換基。

好適なジアミンは好適にはベンゼノイド不飽和を特徴とする構造を含めて少くとも6個の炭素原子を含有する。ベンゼノイド不飽和を有するこれらの好適なジアミンはさらに次の構造



[ただし、 $-R''-$  部分は炭素原子1-3個のアルキレン鎖、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N-$ 、



$R'''$   
|  
-P- (ただし  $-R'''-$  および  $-R''-$  はアルキルおよびアリールからなる群から選択する) であることができる)  
|  
O  
よびアリールからなる群から選択する) であることができる)  
の一つによつて表わされる  $-R'-$  を特徴とすることができる。次の種類のジアミンは本発明を行うのに適するジアミン反応体の例である。

- 4,4'-ジアミノジフェニル
- 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
- 4,4'-ジアミノジフェニルメタン
- 4,4'-ジアミノジフェニルプロパン
- メタフェニレンジアミン
- パラフェニレンジアミン
- 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン
- 4,4'-ジアミノベンゾフェノン
- ベンチジン
- 4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド
- 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン
- ビス-(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド
- ビス-(4-アミノフェニル)ジエチルシラン
- m-キシリレンジアミン
- p-キシリレンジアミン
- ヘキサメチレンジアミン
- ヘプタメチレンジアミン
- オクタメチレンジアミン
- ノナメチレンジアミン
- デカメチレンジアミン
- ドデカメチレンジアミン
- 2,11-ジアミノードデカン
- 3-メチルヘプタメチレンジアミン
- 4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン
- 2,2-ジメチルプロピレンジアミン
- 2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン
- 2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン
- 5-メチルノナメチレンジアミン
- 1,12-ジアミノオクタデカン
- 1,4-ジアミノシクロヘキサン
- 2,6-ジアミノピリジン
- 1,5-ジアミノナフタリン
- 3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル
- 2,4-ビス-(ペーターアミノ-1-ブチル)トルエン
- ビス-(パラペーターアミノ-1-ブチルフェニル)エーテル

4, 4' - メチレン - ビス - ( 2 - クロロアエリン )  
 パラ - ビス - ( 2 - メチル - 4 - アミノ - ベンチル )  
 ベンゼン

パラ - ビス - ( 1, 1 - ジメチル - 5 - アミノ - ベンチル ) ベンゼン

ビス - ( パラ - アミノ - シクロヘキシル ) メタン

1, 2 - ビス - ( 3 - アミノ - プロポキシ ) エタン

3 - メトキシ - ヘキサメチレンジアミン

ビス - ( 4 - アミノ - フェニル ) - N - メチルアミン

3, 3' - ジメトキシベンチジン

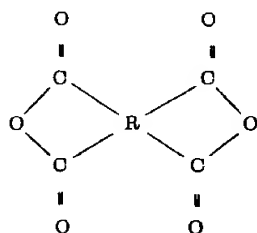
$H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$

$H_2N(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2$

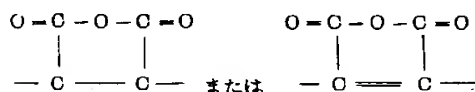
$H_2N(CH_2)_3N(CH_3)(CH_2)_3NH_2$

これらの種類のジアミンの混合物を使用してコポリアミド酸 ( copolyamic acid ) 組成物を生成させることができる。

有用なテトラカルボン酸ジアンヒドリド反応体は一般式



〔ただし 4 個の基  $\text{R}$  は前に定義した通りで、次の一般的な基、すなわち、芳香族基、脂肪族基、脂環族基、複素環族基、芳香族基と脂肪族基の組み合わせおよびそれらの置換基から選択することができる〕によつて特徴づけられる。好適なテトラカルボン酸ジアンヒドリドは好適にはベンゼノイド不飽和により特徴づけられる構造を含めて、 $\text{R}$  基中に少くとも 6 個の炭素原子を含有する。ジアンヒドリドの 4 つのカルボニル基はおのの別々の炭素原子に結合し、アンヒドリドのカルボニル部分の名称は  $\text{R}$  基中の隣りの炭素原子に直接結合して次のように表わされる 5 員のアンヒドリド環を生成する。



次の種類は本発明を実施するのに適するテトラカルボン酸ジアンヒドリドの例である。

ピロメヌ酸ジアンヒドリド

3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド

2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド

3, 3', 4, 4' - ジフェニルテトラカルボン酸ジアンヒドリド

2, 2', 3, 3' - ジフェニルテトラカルボン酸ジアンヒドリド

2, 2' - ビス - ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) プロパンジアンヒドリド

2, 2' - ビス - ( 2, 3 - ジカルボキシフェニル ) プロパンジアンヒドリド

ビス - ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) エーテルジアンヒドリド

ビス - ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) スルホンジアンヒドリド

1, 1' - ビス - ( 2, 3 - ジカルボキシフェニル ) エタンジアンヒドリド

1, 1' - ビス - ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) エタンジアンヒドリド

ビス - ( 2, 3 - ジカルボキシフェニル ) メタジアンヒドリド

ビス - ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) メタジアンヒドリド

2, 3, 6, 7 - ナフタリンテトラカルボン酸ジアンヒドリド

1, 2, 4, 5 - ナフタリンテトラカルボン酸ジアンヒドリド

1, 2, 5, 6 - ナフタリンテトラカルボン酸ジアンヒドリド

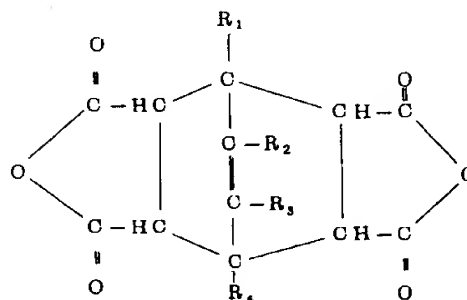
ベンゼン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸ジアンヒドリド

ペリレン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸ジアンヒドリド

ビベラジン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸ジアンヒドリド

チオフェン - 2, 3, 4, 5 - テトラカルボン酸ジアンヒドリド

および一般的構造



〔ただし  $R_1$  - ,  $R_2$  - ,  $R_3$  - ,  $R_4$  - はおのおの水素、アルキル、アリール、アラキルから選択される基である〕  
を有するジアンヒドリド。

ポリアミド酸組成物はジアミン反応体とテトラカルボン酸反応体の反応生成物よりも複雑であることが認められよう。たとえば二官能性反応体のアミンで終る線状ポリアミドまたは水酸基で終る線状ポリアミドは主要なジアミンおよびテトラカルボン酸反応体または反応生成物とともに存在してポリアミド単位とポリアミド酸の反覆の両者を有する共重合体状縮合生成物を生成できる。

溶液重合によりポリアミド酸組成物を合成する際に有用な溶媒は実質的に不活性な有機液体で重合体を形成する反応体のいずれか、またはその同族体以外のもので、反応体の少くとも一つに対する溶媒を構成し、官能基を含有し、その官能基は一官能性第1級および第2級アミノ基以外の基および一官能性ジカルボキシアンヒドロ基以外の基である。好適にはその溶媒の特徴は反応体の両者に対する溶解性および好適には、またポリアミド酸反応生成物に対する溶解性である。特に有用な種類の溶媒は常態で液体の  $N$  ,  $N$  - ジアルキルカルボキシルアミドであり、その中でより低分子量の種類のもの、たとえば  $N$  ,  $N$  - ジメチルホルムアミドおよび  $N$  ,  $N$  - ジメチルアセトアミドが好適である。これらの溶媒は蒸発、置換または拡散によつてポリアミド酸組成物、その被覆、その成形物品から容易に除去できる。この種の他の有用な溶媒は次の通りである。すなわち、 $N$  ,  $N$  - ジエチルホルムアミド、 $N$  ,  $N$  - ジエチルアセトアミド、 $N$  ,  $N$  - ジメトキシアセトアミド。単独でまたはこれらの  $N$  ,  $N$  - ジアルキルカルボキシルアミドと組み合わせて使用することのできる他の典型的な有用な溶媒は  $N$  - メチルカプロラクタム、 $N$  - メチル-2-ピロリドン、 $N$  - アセチル-2-ピロリドン、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレン尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ホルムアミド、 $N$  - メチルホルムアミドおよびヘキサメチルホスホルアミドを包含する。これらのより活性な溶媒は貧弱な溶媒、たとえばジオキサン、ブチロラクトン、ベンゾニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンと組み合わせて使用することができる。

ジアミンとテトラカルボン酸ジアンヒドリドを反応させてポリアミド酸組成物を生成させる方法は数種の方法のいずれかによつて行うことができる。一方法は乾燥固体として等モル割合の二つの反応体をあらかじめ混合し、ついで温度および反応速度を制御してポリアミド酸のポリイミドへの転化を最小にする予定の値以下の反応温度好適には  $50^{\circ}\text{C}$  で以下にしながら、有機溶媒に対し、少しづつかつ攪拌しながらこの均一な乾燥混合物を加えるこ

とである。あるいはまた溶媒を反応体の混合物に加えることができる。他の一方法は溶媒にジアミンを溶かし、そしてその溶液を攪拌し、予熱して高い温度にし、ついで窮極の最高反応温度を制御するのに適する割合でジアンヒドリドを加えることである。さらに他の一方法はそれぞれの反応体を少しづつここに代る代る溶媒に加える、すなわち、第1にジアミン、ついでジアンヒドリド、ついでジアミンなどを加えることである。さらに他の一方法は溶媒の一部分にジアミンを溶かし、同じ溶媒の第2の部分または他の溶媒にジアンヒドリドを溶かし、ついでそれぞれの反応体溶液を混合することからなる。これらの方法の組み合わせもまた有利に使用できる。たとえば、第1工程の溶液重合においてジアンヒドリドを乾燥固体状または溶液状で増量させつつジアミン溶液に加え、ついで第2工程で乾燥固体反応体の混合物を第1工程の反応で生成するポリアミド酸溶液に徐々に加えることによつてポリアミド酸組成物を製造することができる。

反応を制御して通常  $30^{\circ}\text{C}$  の  $N$  ,  $N$  - ジメチルアセトアミド中のポリアミド酸の  $0.5$  重量% 溶液を基準にして、少くとも  $0.1$ 、好適には  $0.3 - 5$  の範囲の本質粘度を有するポリアミド酸を生成させる。 $N$  ,  $N$  - ジメチルアセトアミドの代りに他の活性溶媒を使用することができる。ポリアミド酸の希薄溶液の粘度を溶媒単独の粘度に対し測定し、次式に基づいて本質粘度を計算する。

$$\text{本質粘度} = \frac{\frac{\text{溶液の粘度}}{\text{溶媒の粘度}} \text{の自然対数}}{C}$$

ただし、 $C$  は溶液  $100 \text{ ml}$  当りの重合体の  $g$  として表わした溶液中のポリアミド酸の濃度である。

ポリアミド酸組成物の製造は特願昭 37 - 9212 号 (特公昭 38 - 8250) に、さらに詳しく記載され、特許請求されている。ポリアミド酸組成物の転化により生ずるポリイミド組成物は特許第 29937 号および特願昭 36 - 29465 号 (特公昭 37 - 10945 号) に記載され、特許請求されている。

中程度の焼付温度で硬化できる上記ポリアミド酸組成物を変性するのに有用な置換  $S$  - トリアジン はポリアミド酸組成物  $A$  の溶液に可溶性の  $2,4$  - ジアミノ -  $6$  - 置換 -  $1,3,5$  - トリアジン である。この  $2,4$  - ジアミノ -  $S$  - トリアジンの  $6$  位置の  $1$  個の基は可溶性の基であり、これが  $S$  - トリアジンに相互溶媒への適当な溶解度とポリアミド酸組成物  $A$  との混和性を与える。好適には、この基はさらにポリアミド酸組成物と  $S$  - トリアジンの組み合わせに対し、可塑性性を付与する効果がある。 $6$  位置のこの基はアルキル基、アリール基、アラキル基、アルカリ基、非環式基、環式基、飽和基、または不飽和基、置換された基、または未置換の基であ

ることができる。この基は通常、必要な溶解度を与える場合には複数の炭素原子を含有する。この基は炭素原子と水素原子のみからなることができ、または6位置の基の一つまたはそれ以上の炭素原子に結合した変性する置換分を持つことができ、その置換分は普通ポリアミド酸組成物と非反応性である。上記の置換分が存在する場合その置換分は好適にはその構造中に窒素原子、たとえばニトロ、シアノ、アニリノ窒素原子またはエーテル酸素原子を有する。適当な溶解度および混和性を特徴とする典型的な有用なS-トリアジンは次の通りである。

2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、すなわちベンゾグアニミン

2, 4-ジアミノ-6-シアノプロピル-1, 3, 5-トリアジン

2, 4-ジアミノ-6-シアノエチル-1, 3, 5-トリアジン

2, 4-ジアミノ-6-ニトロフェニル-1, 3, 5-トリアジン

2, 4-ジアミノ-6-トリル-1, 3, 5-トリアジン

2, 4-ジアミノ-6-アニソイル-1, 3, 5-トリアジン

2, 4-ジアミノ-6-(N-アニリノ)-1, 3, 5-トリアジン

2, 4-ジアミノ-6-ナフチル-1, 3, 5-トリアジン

2, 4-ジアミノ-6-ビフェニル-1, 3, 5-トリアジン

上記のこれらの種類のS-トリアジンのうちベンゾグアニミンが特に有用である。他方、可塑性が貧弱で反応性アミン基が三官能性のメラミン、すなわち、2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジンはポリアミド酸組成物に対し、不満足な変性剤である。相互溶解中への溶液中のポリアミド酸組成物Aの100重量部当たり少くとも5部、好適には10-35部の適当な溶解度をS-トリアジンに供給するさらに他の基を6位置に有するジアミノ-S-トリアジンを使用することができる。

被覆および含浸用には特別の適用法、たとえば噴霧、浸漬、ローラー被覆、流動被覆、ドクターブレード被覆および他の普通の被覆および含浸法の要求と一致する適用特性を溶液に与えるための揮発性溶媒の相対的割合および上記のフィルム形成性成分の割合で、ポリアミド酸および2, 4-ジアミノ-6-置換-1, 3, 5-トリアジン、たとえばベンゾグアニミンの溶液を調節する。

ポリアミド酸およびそれを変性するS-トリアジンの溶液はポリアミド酸および2, 4-ジアミノ-6-置換-S-トリアジンの両者と非反応性の顔料、たとえば二酸化チタン、カーボンブラック、炭酸カルシウム、永久

白、アスベスト、雲母、シリカなどの顔料を加えることができる。顔料は通常有機のフィルム形成性成分100部当たり約5-約200部の範囲の割合であり、通常100部以下である。

本発明の組成物は種々の基質、たとえば金属たとえばシート金属、繊維、針金、網状の銅、真鍮、アルミニウム、鋼など；シート、繊維、フォーム、織物などの形のガラス；重合体物質、たとえばセルロース系物質たとえばセロファン、紙、木材；ポリオレフィンたとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン；ポリアミドポリビニルアセタール、ポリエステル、たとえばポリエチレンテレフタレート；ポリウレタン；パーフルオロカーボン重合体たとえばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、たとえばシート、繊維、フォーム、織った織物および不織布、網、被覆、皮シートなどの形の重合体状物質に適用できる。本発明の溶液は針金の上に硬化性ポリアミド酸組成物の被覆を析出させ、その析出された被覆を有利な電氣的絶縁性質を有する硬化した組成物に変えるのに特に有用である。組み合わせ被覆は本発明の組成物により与えられる上部被覆層、または中間層、またはプライマーを有することができ、残りの層は、上記のフィルム形成性物質の一つまたはそれ以上により与えられる。本発明の組成物はS-トリアジンで変性したポリアミド酸組成物の硬化をおこすためのおだやかな熱硬化条件を許すが、S-トリアジン変性剤の不存在下に、ポリアミド酸組成物のポリイミドへの転化をおこすのに通常必要の高温度で処理した場合、著しい減成を受けること、熱的に安定な固体有機基質への適用に特に有利である。これらの組成物は接着剤としても有用である。

おだやかな硬化条件はポリアミド酸組成物の新たな応用分野を開くものである。この組成物は従来は200℃のごとき低温で長時間または500℃以下の温度で15分以下の温度で15分以下の範囲のより実際の期間の間の加熱によつてポリイミドへの熱転化を必要とした。これに反し、本発明の熱硬化性組成物の適当な硬化は120-200℃において約10分から150分の範囲の期間の間加熱することにより行うことができる。これらのおだやかな条件下に硬化させた後、適当に熱抵抗性の基質上の生成した本発明の硬化した被覆はポリアミド酸組成物をポリイミドへ転化するのに通常使用する上記のより高い温度条件にさらに熱処理することができる。

以上の実施例を参照することにより、さらに明確に本発明が理解されよう。これらの実施例は本発明の特別の実施例を説明するもので、いかなる方法であれ本発明を限定するものと解すべきではない。割合および百分率は特に断らぬ限り重量基準で表す。

## ポリアミド酸溶液Ⅰの製造

	ポ ン ド
第 1 部分	
N, N-ジメチルアセトアミド	739.5
N-メチル-2-ピロリドン	1479.0
4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	209.7
第 2 部分	
ピロメリト酸ジアンヒドリド	221.7
第 3 部分	
ピロメリト酸ジアンヒドリド	2.1
	2652.0

ピロメリト酸ジアンヒドリドは 1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸のジアンヒドリドである。

第 1 部分の成分を温度調節手段および組成物を急速、かつ完全に混合するための制御可能な攪拌手段をそなえた 300 ガロンのステンレス鋼反応容器中へ仕込む。第 1 部分の仕込物を毎分約 7.5 回転のおだやかな攪拌で混合し、仕込物の温度を 20-25℃ の範囲に調節する。ジアン反応体が完全に溶解するまで混合を続ける。第 2 部分、すなわちピロメリト酸ジアンヒドリドは毎分約 150 回転で急速に攪拌しながら、毎分約 2.5 ポンドの割合で、このあらかじめ形成された溶液に加える。第 2 部分の仕込は約 90 分で終る。ピロメリト酸ジアンヒドリドの仕込中、およびついで混合装置への動力入力が一定となるまでこの反応混合物を完全に混合する。発熱性反応混合物から熱を抽出し、温度を 40℃ 以下、通常 20-30℃ の範囲に維持する。組成物の予備的な粘度の測定を行い、もし予備的な粘度がガードナー-ホルト (Gardner - Holdt) スケールで 25℃ で Z-1 またはそれ以下ならば、急速に攪拌しながらこの反応混合物に第 3 部分のピロメリト酸ジアンヒドリドを加える。もし予備的な粘度が組成物について意図する粘度範囲内にあるならば、この第 3 部分を省略する。もしその粘度が約 Z-2 であるならば、第 3 部分のピロメリト酸ジアンヒドリドの約半分を加える。生成するポリアミド酸溶液は通常毎分 1.2 回転で #3 スピンドルを用いて、ブルックフィールド (Brookfield) 粘度計で測定した場合、25℃ で 40-80 ポイズの粘度を特徴とする。生成するポリアミド酸溶液Ⅰの重合体含量は約 16.5 重量%である。この方法にしたがって製造される典型的な多数のポリアミド酸溶液は通常 25℃ において 0.8-1.2 の範囲内の本質粘度で特徴づけられるポリアミド酸を生成する。

## ポリアミド酸溶液Ⅱの製造

	ポ ン ド
第 1 部分	
4,4'-オキシジアニン	32.0
N, N-ジメチルアセトアミド	143.0
N-メチル-2-ピロリドン	286.0
第 2 部分	
ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド	52.1
第 3 部分	
ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド	0.5
第 4 部分	
ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド	0.45
	514.05

第 1 部分を窒素雰囲気下に 1 ℓ の反応容器中へ仕込み混合してジアミンの完全な溶液を形成させる。仕込物の温度を 25℃ に調節する。第 2 部分を 15 分の期間かかて加え、反応混合物の温度を 25-30℃ に維持する。約 80 分間反応を続行し、粘度測定のため組成物の試料をとる。この段階では、予備的な粘度 25℃ でガードナー-ホルトスケールで約 T である。第 3 部分を添加し、反応を 40 分間続行する。この段階の終りには、予備的な粘度は約 Z-1 である。第 4 部分を加え、25-30℃ において約 40 分間反応を続行する。この段階の終りには、予備的な粘度は約 Z-2 で、溶液を冷却する。ジアンヒドリドの全添加はジアミン 1 モル当り約 0.99 モルである。生成するポリアミド酸溶液Ⅱの重合体の本質粘度は約 0.82 である。

## ポリアミド酸溶液Ⅲの製造

	重 量 部
第 1 部分	
N, N-ジメチルアセトアミド	407.0
N-メチル-2-ピロリドン	814.0
メタフェニレンジアミン	81.0
第 2 部分	
ピロメリト酸ジアンヒドリド	160.2
第 3 部分	
ピロメリト酸ジアンヒドリド	1.65

	重量部
第 4 部分	
ピロメリト酸ジアンヒドリド	1.65
第 5 部分	
ピロメリト酸ジアンヒドリド	1.65
	1467.15

第 1 部分を窒素雰囲気下に 1500 ml の反応フラスコに仕込み、混合してジアミンを溶解させる。第 2 部分を 30 分の期間をかけて徐々に添加し、反応混合物を急速に攪拌しながら氷浴を用いてその混合物の温度を 25 - 30℃ の範囲内に維持する。反応を 50 分間続け、ついで第 3 部分を添加する。さらに 25 分の反応期間の後、第 4 部分を加え、反応を 25 分間続ける。第 5 部分を加え、反応をさらに 25 分間続ける。生成するポリアミド酸Ⅱの重合度は 0.88 (25℃) の本質粘度により特徴づけられる。

## 実施例 1

ポリアミド酸含量 16.5 % の液状ポリアミド酸溶液Ⅰの 100 g 当り、以下のそれぞれの割合のベンゾグアナミン、すなわち、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジンを混合することによつて変性したポリアミド酸被覆組成物を製造する。

	ベンゾグアナミンの重量 (g)	ベンゾグアナミンの相対的割合 (部)
組成物 1 a	0.165	1
組成物 1 b	0.825	5
組成物 1 c	1.65	10
組成物 1 d	3.3	20
組成物 1 e	4.95	30
組成物 1 f	6.6	40
組成物 1 g	8.25	50
組成物 1 h	16.5	100

相対的割合はポリアミド酸 100 重量部当りの部で記す。生成する組成物 1 a - 1 f は普通の室温で相互溶媒中へのベンゾグアナミンの完全な溶液を示す。すなわち、ベンゾグアナミンはポリアミド酸 100 部当り少くとも 40 部の程度まで可溶である。生成する組成物 1 g と 1 h は未溶解のベンゾグアナミンを含有する飽和溶液である。組成物 1 a - 1 f を 10 ミルの液体被覆の厚さにセットしたドクターブレードを使用してアルミニウムパネル上で流込む。ポリアミド酸溶液Ⅰを比較的被覆として使用する。それぞれの被覆したアルミニウムパネルを 150℃

で 15 分間焼付け、ついで 400℃ で 1 分間焼付ける。生成する硬化した被覆は外観が未変性の比較被覆Ⅰに匹敵する透明な被覆である。硬化した被覆組成物はおのその硬化した被覆の表面をポリアミド酸溶液Ⅰの相互溶媒を構成と同じ組成の溶媒混合物の一滴にさらすことにより相対的な硬化について評価する。硬化した未変性の比較被覆Ⅰと硬化した変性被覆 1 a は相互溶媒に容易に溶解する。硬化した被覆 1 b と 1 c はひび割れ (Cracking) を示し、これは相互溶媒に対する抵抗性の増大をあらわす。硬化した被覆 1 a、1 e、1 f は未硬化のポリアミド酸組成物に対し適当な溶媒である相互溶媒への不溶性を示す。硬化した被覆 1 f は 1 c、1 d、1 e に比較して著るしく脆い。

組成物 1 a - 1 e をガラスパネル上に 10 ミルの湿潤厚さに被覆し、15 分間風乾し、ついで約 150℃ で 10 分間焼付けて、室温に冷却する。生成する硬化した被覆はその表面をガラス被覆下で 5 分間相互溶媒混合物の一滴にさらすことにより溶媒抵抗性について評価する。硬化した比較の未変性組成物Ⅰと硬化した組成物 1 a はその溶媒混合物に溶ける。硬化した組成物 1 b と 1 c はひび割れを示し、これは溶媒抵抗性の増大を表わす。硬化した組成物 1 d と 1 e はこの溶媒混合物によりおかされない。これらの結果は 400℃ で補足的焼付けを省いたけれども、アルミニウム基質上に適用し、硬化した組成物について得た結果に匹敵する。ベンゾグアナミンによるポリアミド酸組成物の変性は、特にポリアミド酸組成物 100 部当り 10 - 30 部の割合で使用する場合、おだやかな焼付温度における硬化を増大させる。

他の系列の試験においては、組成物 1 d を 10 ミルの湿潤厚さでガラス上に被覆し、150℃ で 10 分間加熱することにより硬化させる。未変性の比較溶液Ⅰをガラス上に同じ湿潤厚さで被覆することにより比較のパネルをつくる。比較のパネルの一つを 150℃ で 10 分間加熱することにより硬化し、第 2 のパネルを同じ条件下に加熱し、ついで 400℃ で 1 分間加熱することにより硬化する。硬化した被覆をインストロン (Instron) 試験機で測定した場合の伸長および抗張力および硬度について評価する。試験結果を次の表に記録する。

	組成物 1 d	比較組成物Ⅰ	
		低温焼付	高温焼付
硬化した被覆の厚さ (ミル)	1.25	1.30	0.91
クヌープ (Knoop) 硬度	19.1	15.4	15.5
伸長 (%)	16.6	20.0	11.8
抗張力 (psi)	6930	5380	8785



組成物 1 d の硬化を 150℃ で 30 分にはすと、伸長は 9.7% で、抗張力は 12.070 psi、被覆の厚さは 0.98 ミルである。

他の系列の試験においては、組成物 1 c、1 d、1 e をガラスパネル上に 1 ミルの湿潤厚さに被覆し、150℃ で 20 分間加熱することにより硬化させる。追加的なガラスパネルを同様に組成物 1 d で被覆し、それぞれ 150℃ で 10 分間、ついで 400℃ で 1 分間、150℃ で 30 分間加熱することにより硬化される。それぞれの硬化した被覆をガラスからはがし、赤外検査にかけて硬化した未変性のポリアミド酸組成物 I と比較する。150℃ で硬化させた被覆はすべてポリアミド酸組成物に特有な  $\text{—}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}$  帯を示し、これは正常の少量のイミド帯を示す。400℃ で補足的に加熱して硬化させた 1 d および比較被覆の両者のみがポリアミドへの顕著な転化を示す。このようにして、ベンゾグアナミンの働きはポリアミド酸組成物のポリイミドへの転化用硬化剤として作用以外のものである。

さらに他の系列の評価においては、組成物 1 c、1 d、1 e をガラスパネル上に 10 ミルの湿潤厚さで被覆し、それぞれ 150℃ で 10 分間、20 分間、30 分間の期間硬化させる。硬化した被覆をガラスパネルからはがし、デシケター中に貯蔵し、秤量する。比較の未変性組成物 I を 150℃ で 10 分間、ついで 400℃ で 1 分間硬化させる。それぞれの硬化した被覆の標本を漸進的に長いサイクル、すなわち、1 時間、2 時間、3 時間、4 時間、8 時間、16 時間、全部で 31 時間熱熱成させる。熱熱成した試料は各サイクルについてデシケター中で冷却後再び秤量して重量損失を計算する。ベンゾグアナミンで変性したポリアミド酸組成物はほぼベンゾグアナミン含量に等しい初期重量損失を示す。初期重量損失の後、すなわち、ベンゾグアナミンの損失の後、変性組成物の続行する重量損失の割合は未変性のポリアミド酸組成物 I によつて示される重量損失に等しい。ベンゾグアナミンの最大損失は普通 260℃、300℃、400℃ の炉温においては初期の 1 時間のサイクルで達成される。300℃ および 400℃ で熱熱成した被覆においては、未転化のポリアミド酸組成物（これは通常 150℃ で硬化した被覆中に主要な割合で存在する）はより高温度において最初の 1 時間の加熱熱成サイクル中にポリイミドに転化される。これら後者の二種の加熱熱成した組成物の赤外スペクトルは匹敵する未変性組成物のスペクトルと本質的に同一である。

さらに他の評価においては、組成物 1 c、1 d、1 f をガラスパネル上に 10 ミルの湿潤厚さに被覆し、135℃ で 60 分、150℃ で 10 分および 20 分、177℃ で 10 分および 20 分のそれぞれの条件下に硬化させる。未変性の比較ポリアミド酸組成物 I もまたこれらの条件下に

硬化させる。生成する硬化した被覆をガラスパネルからはがし、沸騰水中に浸漬して、硬化した被覆がこなごなにこわれるのに要する時間を測定する。135℃ で 60 分硬化した被覆については、比較組成物 I は 0.25 時間の加水分解安定性を示し、これと比較して変性組成物の場合 2—2.5 時間である。150℃ で 10 分間硬化させると、比較組成物 I の加水分解安定性は 2.5 分で、これに対しベンゾグアナミン変性した組成物の場合 50—100 分である。150℃ で 20 分間硬化した場合、未変性の比較組成物は 60 分の加水分解安定性を示し、これに対しベンゾグアナミン変性した組成物の場合 115—150 分である。177℃ の硬化温度の場合には、ベンゾグアナミン変性した組成物は 10 分間硬化のとき 2—4 時間の加水分解安定性を示し、20 分間硬化したとき 4—8 時間の加水分解安定性を示し、これに対し未変性のポリアミド酸組成物 I の場合、1 時間の加水分解安定性を示す。これらの三つの変性割合のベンゾグアナミンのうち、ポリアミド酸組成物 100 部当り 20 部の場合、種々の硬化条件下により有利な結果を生ずる。

ベンゾグアナミン変性ポリアミド酸組成物の誘電破壊性質の評価において、組成物 1 c、1 d、1 e、1 f を 400 A 紙やすりで磨いて製造し、アセトンですすいだ銅パネルに適用する。被覆は 1.0—1.5 ミルの乾燥厚さで適用する。銅の上のこれらの被覆の第 1 の系列は 150℃ で 30 分間加熱することにより硬化させる。これらのパネルの第 2 系列は 150℃ で 30 分、ついで 400℃ で 3 分間加熱することにより硬化させる。比較の被覆した銅パネルは未変性のポリアミド酸組成物 I を使用し、これを 150℃ で 10 分、ついで 400℃ で 3 分間加熱することにより硬化させて同様に製造する。電気的破壊の結果を次の表に示す。

	被覆の厚さ(ミル)	ボルト/ミル
比較被覆 I	0.94	3350
1 c—系列 1	1.27	3970
1 d—系列 1	1.34	3560
1 e—系列 1	1.4	3600
1 f—系列 1	1.39	3550
1 c—系列 2	1.1	3040
1 d—系列 2	1.02	3680
1 e—系列 2	1.06	3400
1 f—系列 2	1.0	3000

これらのベンゾグアナミン変性ポリアミド酸被覆組成物は店業的な型の針金被覆機を用い、#18 ゲージの銅針金上にうまく被覆される。次の結果は組成物 1 d、すなわち、ポリアミド酸 100 部当りベンゾグアナミン 20

部で変性した組成物を適用して得られる典型的な結果である。銅針金を約 410 ℃ で焼鈍し、組成物 1 d の被覆浴および被覆浴 I を通じて、針金毎分 2.5 フィートの速度で 1.8 フィートの硬化距離を通して循環させることにより浸漬被覆する。炉の温度は最低 160 ℃ からそれぞれ 288 ℃、316 ℃、346 ℃、371 ℃ の制御されたピーク温度までの範囲である。被覆浴はほぼ室温である。被覆浴 I は 2.5 から 2.8 ℃ である。被覆される針金の構造において半径の増加が 140 から 5 ミルの範囲になるまで被覆を続ける。未変性のポリアミド酸溶液 I を同様に 371 ℃ のピークの硬化温度において毎分 2.5 フィートで銅針金上に被覆し、構造における半径増加を約 1.4 ミルとする。第 2 の比較試験において、400 ℃ のピークの硬化温度において毎分 1.8 フィートで針金に被覆し、構造における半径増加を 3 ミルとする。変性および未変性の絶縁被覆の外観および平滑さは匹敵する。同様に、摩耗抵抗、急速フナツプおよび電気工業でみとめられている標準法で行われる誘電率テスト (ASTM D 1418) の試験に関し性能は匹敵する。この後者の試験において、それぞれの硬化条件下でベンゾグアナミン変性組成物は 8850 から 9360 ボルトの範囲の平均破壊電圧を示す。未変性比較組成物 I はそれぞれの硬化条件に 8980 から 10290 ボルトの範囲の平均破壊電圧を示す。硬化した 1 d 組成物の誘電率は最低のピーク硬化温度の場合の 3.69 から最高のピーク硬化温度の場合の 3.09 までの範囲である。消散因子はそれぞれ低ピーク硬化温度の 0.89% から高ピーク硬化温度の 0.24% までの範囲である。未変性比較組成物 I の誘電率は二つのそれぞれの硬化温度を使用すると、3.67 から 3.44 の範囲で、消散因子は 0.31 から 0.16% の範囲である。銅針金被覆の評価において、消散因子と誘電率は 288 から 400 ℃ の範囲の高温度で硬化させたそれぞれの被覆を基にする。これらの電気的特性は同様に銅パネルに適用し、150 ℃ で 30 分間加熱することにより硬化した組成物について測定する。これらの条件では、これらの特性は次の表に示す通りである。

組成物	消散因子	誘電率	被覆の厚さ
未変性組成物 I	3.61%	7.13	0.6 ミル
組成物 1 c	3.0%	7.54	0.65 ミル
組成物 1 d	1.05%	4.62	0.7 ミル
組成物 1 e	0.79%	4.48	1.4 ミル

ベンゾグアナミン変性組成物 1 d および未変性比較組成物をおのおのの使用してガラス織物を含浸し、同じ条件下に硬化させる。生成される含浸されたガラス織物の電気的性質は、ベンゾグアナミン変性組成物および未変性組成物について匹敵する。1 d 組成物で含浸し、150 ℃

で 30 分間加熱硬化させたガラス織物は 300 から 500 ℃ の範囲の普通の温度で硬化させた未変性の比較組成物 I で含浸したガラス織物よりも良好な強度と少ない変色を示す。次にポリテトラフルオロエチレンの押出された絶縁層を有する絶縁された銅針金に組成物 1 d を被覆して被覆については約 0.4 ミルの半径構造の被覆層については 0.8 ミルの半径構造の外部被覆を生成させる。未変性比較組成物 I を同様にポリテトラフルオロエチレン絶縁層上に適用する。それぞれの上部被覆 200 ℃ で 30 分間加熱することにより硬化させる。上部被覆層として硬化した組成物 1 d を有する針金はカントトスル針金 (cut-throat) の抵抗において未変性ポリアミド酸組成物の硬化した上部被覆を有する針金よりも著しい改善を示す。未変性ポリアミド酸組成物の硬化した上部被覆を有する針金は、こんどは露出表面層としてポリテトラフルオロエチレンを有する絶縁された針金よりも著しい改善を示す。

テトラフルオロエチレンとポリテトラフルオロエチレンの共重合体であるポリフルオロカーボンの絶縁層を有する絶縁された針金上に硬化した上部被覆として組成物 1 d を同様に適用した場合、匹敵する結果を得る。木材上に被覆されたこれらのベンゾグアナミン変性ポリアミド酸組成物は表面に防火性を与える。典型的な評価において、60 ミリの合板パネルをまず 163 ℃ に 1.5 分間加熱し、60 ミリで被覆すべき表面を組成物 1 d の被覆浴中へ下へ向け垂直に 30 分間浸漬する。湿った表面を 70 ℃ のグリッドプライム (grid) で過剰の被覆を除く。ついで、この処理された木材を 163 ℃ で 30 分間加熱することにより硬化させる。この被覆処理をさらに 2 回繰り返して、毎回 1.0 分間浸漬し、グリッドプライムで硬化し、第 2 の硬化は 1.0 分間で、第 3 回まで、最後の硬化は 1.5 分とする。含浸とは別に、この処理で約 1 ミルの表面被覆が生ずる。この被覆されたパネルを 2 インチのベンゼン燐の炭から 1 インチ離れて 45 度の角度で据える。熱に 2.5 分間露出する間に、硬化された被覆はわずかに炭を示すが、その炭はひろがらず、被覆は火がつかず、または炭を伝播しない。これに反し、木材の未処理の表面は火がつき、燃え続ける。硬化した組成物 1 d は同じ条件下に木材上に硬化させた場合、防火性に関して未変性のポリアミド酸組成物よりも検出可能な利点を示す。

実施例 2  
ポリアミド酸含有量 100 重量部当り 2.0 部の割合で、ポリアミド酸溶液 I とベンゾグアナミンを混合することにより被覆組成物をつくる。この組成物をガラスパネル上に湿潤厚さ 1.0 ミルで被覆し、150 ℃ で 2.0 分間加熱することにより硬化させる。比較組成物として未変性組成物 I は、ガラス上に被覆し、

同じ方法で硬化させる。硬化した状態のベンゾグアナミン変性被覆は、実施例 2 の組成物の溶媒混合物に対する溶媒抵抗性を示す。これに対し、硬化した比較被覆 II は同じ溶媒に完全に溶解する。これらの二つの被覆組成物を銅パネルに適用し、150℃で 20 分間硬化させる。コンデンサー技術を用いて、次の電気特性を得る。

	消散因子	誘導係数	被覆の厚さ
実施例 2 の組成物	1.41 %	5.47	1.2 ミル
比較組成物 II	3.47 %	4.34	0.9 ミル

実施例 2 の組成物は針金にうまく適用されて、絶縁被覆を生じ、これは従来記載の普通の高温硬化条件下に硬化した場合、未変性の比較組成物 I および II の被覆に等しい被覆およびまたは組成物 1 d の被覆に等しい被覆を生成する。おだやかな焼付条件、たとえば、150℃で 10 - 30 分間硬化すると、実施例 2 は同様にこれらの同じ条件下に硬化した組成物 1 d に等しい硬化被覆を生成する。

#### 実施例 3

ポリアミド酸含量 100 重量部当り 20 部の割合で、ポリアミド酸溶液 III とベンゾグアナミンを混合して、被覆組成物をつくる。

この組成物をガラスパネル上に被覆し、実施例 2 に記載のように硬化される。生成する硬化した被覆は溶媒抵抗性である。これに反し、同様に硬化した未変性比較組成物 II は組成物（本来ここから被覆を析出させる）の溶媒混合物への溶解度を示す。

実施例 3 の組成物は実施例 1 d および 2 の組成物のように、望ましい電気的性質を示し、このため針金エナメルとして有用なものであるとしてこれを特徴づける。これはまた、おだやかな焼付温度で硬化させた場合有利な性質を示す。

#### 実施例 4

ポリアミド酸含有 100 重量部当りそれぞれ 10 部、15 部、20 部の割合でポリアミド酸溶液 I とベータシアノプロピオグアナミンを混合することにより被覆組成物をつくる。

これらの組成物をガラスパネル上に 10 ミルの湿潤厚さに被覆し、150℃で 10 分および 20 分のそれぞれの条件下に硬化させる。硬化した被覆はもとの溶液組成物 II の溶媒混合物に対し溶媒抵抗性を示す。しかし、上記の最小の硬化およびシアノプロピオグアナミン変性剤 10 部という最小割合の場合には、硬化した被覆の腐食を検出できる。これに反し、硬化した未変性組成物 I は溶媒混合物に可溶である。

この置換グアナミンはベンゾグアナミンと同様に有利な性質を示す。おだやかな焼付温度において硬化できるポリアミド酸被覆を生成させる際有効である。

2, 4-ジアミノ-6-ベータシアノプロピル-1, 3, 5-トリアジンの代わりに 2, 4-ジアミノ-6-ベータシアノエチル-1, 3, 5-トリアジンを置き換えることによつてつくつた組成物は同じ結果を生ずる。

#### 実施例 5

ポリアミド酸含量 100 重量部当り 10 部の割合で、ポリアミド酸溶液 I とニトロベンゾグアナミンを混合することにより被覆組成物をつくる。この変性剤は室温において相互溶媒に著るしくは可溶性でなく、この混合物を約 75℃に約 45 分間加熱することにより溶解を行う。室温に冷却したとき変性剤は組成物から沈殿しない。

150℃で 20 分間硬化したガラス上のこの組成物の被覆はもとの相互溶媒に不溶性である。硬化したフィルムの特性は、組成物 1 d からの硬化被覆の特性と匹敵する。150℃で 30 分間硬化すると、実施例 5 の被覆は 0.55 ミルの厚さで測定して消散因子 2.12 %、誘導係数 3.74 を示す。

#### 実施例 6

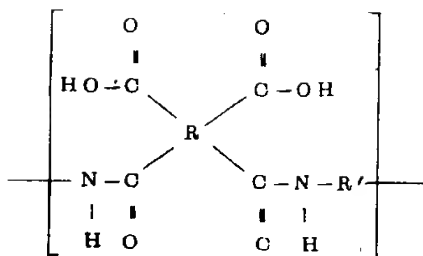
ポリアミド酸含量 100 部当り 20 部の割合で、モノフエニルメラミンとしても知られる 2, 4-ジアミノ-6-アエリノ-1, 3, 5-トリアジンをポリアミド酸溶液 I と混合することにより被覆組成物をつくる。この被覆を 10 ミルの湿潤厚さでガラスパネルに適用し、150℃でそれぞれ 15 分および 30 分の期間硬化させる。硬化した被覆の溶媒抵抗性はベンゾグアナミン変性組成物 1 d の場合に匹敵する。これらの硬化した実施例 6 の被覆は、ガラス基質に対する接着に関して、硬化組成物 1 d よりわずかにすぐれている。銅パネルに適用し、150℃で 30 分間硬化したこの実施例 6 の組成物は、0.6 ミルで測定した場合、消散因子 1.24 %、誘導係数 3.55 である。

#### 実施例 7

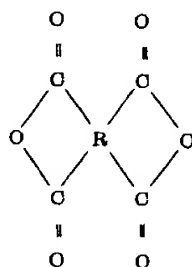
ポリアミド酸含量 100 重量部当り 15 部の割合で、ポリアミド酸溶液 I とそれぞれ 2, 4-ジアミノ-6-トリル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ナフチル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ビフェニル-1, 3, 5-トリアジン、すなわち、ベンゾグアナミンのアリール類縁体を混合することにより被覆組成物をつくる。これらの組成物の被覆は 150℃で硬化すると、同じ割合のベンゾグアナミンでポリアミド酸組成物を変性することによつて得られる被覆と同じ性質を示す。

次に本発明の要旨を要約すると次の通りである。

- 1 揮発性有機相互溶媒中の必須の有機フィルム形成成分として、A ポリアミド酸組成物 100 重量部および B 6 位置に非反応性の可溶化置換分を有する 2, 4-ジアミノ-6-置換-5-トリアジン 5-45 部とからなり、上記のポリアミド酸組成物は、一般構造

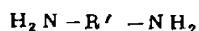


〔ただし、矢印(→)は異性を示し、基>R<は少なくとも2個の炭素原子を含有する4価の有機基で、上記の各構造単位の2個以下のカルボニル基は基>R<のいずれか1つの炭素原子に結合し、-R'-は少なくとも2個の炭素原子を含有する2価の有機基で、上記の構造的ポリアミド酸単位に隣接するアミド基はおのおの上記の2個の基-R'-の別々の炭素原子に結合する〕  
を有する複数の反覆単位を特徴とする液状被覆組成物。  
2 上記ポリアミド酸組成物Aの上記の基>R<は一般式



〔ただし、4価の有機基>R<は少なくとも6個の炭素原子の少なくとも1つの環を含有し、上記の環はベンゼノイド不飽和を特徴とし、4つのカルボニル基のおおのは、基>R<の環中の別々の炭素原子に直接結合し、カルボニル基の各対は基>R<の環中の隣接炭素原子に結合する〕

を有するテトラカルボン酸ジアンヒドリドから生じ、上記の基-R'-は一般式



〔ただし、2価の有機基-R'-は少なくとも6個の炭素原子の少なくとも1つの環を含有し、上記の環はベンゼノイド不飽和を特徴とし、各アミノ基は2個の基-R'-の環中の別々の炭素原子に直接結合する〕

を有するジアミンから生ずる上記1に記載のポリアミド酸被覆組成物。

3 上記のポリアミド酸組成物Aはピロメリト酸ジアン

ヒドリドと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの反応生成物である。

4 上記のポリアミド酸組成物Aは3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリドと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの反応生成物である1に記載のポリアミド酸被覆組成物。

5 上記のポリアミド酸組成物Aはメタ-フェニレンジアミンとピロメリト酸ジアンヒドリドの反応生成物である1に記載のポリアミド酸被覆組成物。

6 3-30重量%の範囲内の上記ポリアミド酸組成物Aの含有およびA 100部当り10-35部の範囲内の上記の置換2,4-ジアミノ-S-トリアジンBの割合を有する上記1に記載のポリアミド酸被覆組成物。

7 Bは2,4-ジアミノ-6-フェニル-1,3,5-トリアジンである。

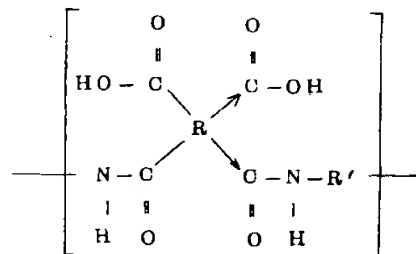
8 Bは2,4-ジアミノ-6-シアノプロピル-1,3,5-トリアジンである1に記載のポリアミド酸被覆組成物。

9 上記のポリアミド酸組成物Aと上記のS-トリアジンBに対する上記の相互揮発性有機溶媒は常態で液体のN,N-ジアルキルカルボキシルアミドからなる上記1に記載のポリアミド酸被覆組成物

10 上記のポリアミド酸組成物Aにおける反覆単位の数は上記のポリアミド酸にN,N-ジメチルアセトアミド酸にN,N-ジメチルアセトアミド中の上記ポリアミド酸の0.5%濃度を基準にして0.1-5の範囲内の本質粘度を与えるのに十分な数である上記1に記載のポリアミド酸被覆組成物。

#### 特許請求の範囲

1 揮発性有機相互溶媒中の必須の有機フィルム形成成分として、Aポリアミド酸組成物100重量部およびB6位置に非反応性の可溶化置換分を有する2,4-ジアミノ-6-置換-S-トリアジン5-45重量部とからなり、上記のポリアミド酸組成物は、一般構造



〔ただし、矢印(→)は異性を示し、基>R<は少なくとも2個の炭素原子を含有する4価の有機基で、上記の各構造単位の2個以下のカルボニル基は基>R<のいずれかの1つの炭素原子に結合し、-R'-は少なくとも2個

(13)

(13)

特 公 昭 40 - 4470

の炭素原子を含有する2価の有機基で、上記の構造的ポリ  
アミド酸単位に隣接するアミド基はおのおの上記の2価  
の基-R'-の別々の炭素原子に結合する。]  
を有する複数の反覆単位を特徴とする液状被覆組成物。